

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01132526.7

[43]公开日 2002 年 2 月 13 日

[11]公开号 CN 1335653A

[22]申请日 2001.7.25 [21]申请号 01132526.7

[30]优先权

[32]2000.7.25 [33]KR [31]42736/2000

[32]2000.7.25 [33]KR [31]42737/2000

[71]申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72]发明人 黄德哲 崔允硕 崔水石
李济玩 郑镛洲 金周石

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所
代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于锂硫电池的电解液以及包括这种电
解液的锂硫电池

[57]摘要

本发明涉及一种用于锂硫电池的电解液,以及包括
这种电解液的锂硫电 池。本发明提供一种用于锂硫电
池的电解液,该电解液包括介电常数大于或 等于 20 的
溶剂;粘度小于或等于 1.3 的溶剂;电解质盐。这种电池
具有优异 的容量和循环寿命性能。

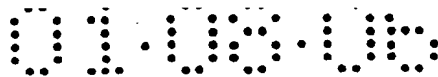
BEST AVAILABLE COPY

知识产权出版社出版

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1. 一种用于锂硫电池的电解液, 包括介电常数大于或等于 20 的溶剂; 粘度小于或等于 1.3 的溶剂; 和电解质盐。
- 5 2. 根据权利要求 1 用于锂硫电池的电解液, 其中介电常数大于或等于 20 的溶剂是选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二甲基亚砷、环丁砜、 γ -丁内酯、乙腈、二甲基甲酰胺、甲醇、六甲基磷酸铵、乙醇和异丙醇中的至少一种。
- 10 3. 根据权利要求 1 用于锂硫电池的电解液, 其中粘度小于或等于 1.3 的溶剂是选自从甲基乙基酮、吡啶、甲酸甲酯、四氢呋喃、二甘醇二甲醚(2-甲氧基醚)、1,3-二氧戊环、乙酸甲酯、2-甲基四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、乙醚、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、甲苯、氟代甲苯、1,2-二甲氧基乙烷、苯、氟苯、对二氧己环和环己烷中的至少一种。
- 15 4. 根据权利要求 1 用于锂硫电池的电解液, 其中介电常数大于或等于 20 的溶剂的量按重量计为约 20 至约 80%, 粘度小于或等于 1.3 的溶剂的量按重量计为约 20 至约 80%。
- 20 5. 根据权利要求 1 用于锂硫电池的电解液, 其中电解液进一步包括添加剂, 所述添加剂在充电期间于负极表面形成固体电解质界面(SEI)。
- 20 6. 根据权利要求 5 用于锂硫电池的电解液, 其中所述添加剂为选自碳酸亚乙烯基酯、三硫代碳酸亚乙烯基酯、三硫代碳酸亚乙酯、亚硫酸亚乙酯、亚乙基硫化物和碳酸铋中的至少一种。
- 25 7. 根据权利要求 5 用于锂硫电池的电解液, 其中添加剂的量以基于电解液的重量计是约 0.2 至约 10%。
- 25 8. 根据权利要求 1 用于锂硫电池的电解液, 其中电解质盐为选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、三氟甲磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)和三氟磺酸锂($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)中的至少一种。
- 30 9. 根据权利要求 1 用于锂硫电池的电解液, 其中电解质盐的浓度为约 0.5 至约 2.0M。
- 30 10. 一种锂硫电池, 包括:
含有负极活性物质的负极, 所述负极活性物质选自锂金属、含锂的合金、



$n = 2, 4, 6$ 或 8)等硫基化合物作为正极活性材料, 因此, 电解液应当是能够很好地溶解这些正极活性材料的溶剂。

随着锂硫电池充/放电循环的重复进行, 在上述的硫基化合物中, 硫具有低极性, 但是硫化锂和多硫化锂是极高性的离子化合物。因此, 选择合适的

5 的溶剂以很好地溶解这些硫基化合物是重要的。

另外, 由于电解液应当具有优异的高低温性能, 所以其凝固点应当低, 沸点应当高, 并具有优异的锂盐溶解性和离子导电性。

一般情况下, 由于很难找到单独一种满足上面所有要求的溶剂, 因此常用包括 2 至 4 种溶剂的混合溶剂。

10 在本发明中, 将具有高介电常数的溶剂和具有低粘度的溶剂混合。优选采用介电常数大于或等于 20 的溶剂和粘度小于或等于 1.3 的溶剂。

高介电常数的溶剂具有极高性, 因此, 能够溶解如硫化锂(Li_2S)、多硫化锂(Li_2S_n , $n = 2, 4, 6$ 或 8)等离子化合物。例如, 优选使用选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二甲基亚砷、环丁砜、 γ -丁内酯、乙腈、二甲基甲酰胺、

15 甲醇、六甲基磷酰胺、乙醇和异丙醇中的至少一种。

由于具有高介电常数的溶剂非常粘, 为了对此进行缓解, 本发明采用粘度低于或等于 1.3 的溶剂。这种溶剂的示例为选自甲基乙基酮、吡啶、甲酸甲酯、四氢呋喃、二甘醇二甲醚(2-甲氧基醚)、1,3-二氧戊环、乙酸甲酯、2-甲基四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、乙醚、碳酸

20 二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、甲苯、氟代甲苯、1,2-二甲氧基乙烷、苯、氟苯、对二氧六环和环己烷中的至少一种。

优选使用约 20 至约 80% 重量的高介电常数溶剂和约 20 至约 80% 重量的低粘度溶剂。为了改善电解液性能, 优选在上述范围内。例如, 由于高介电常数的溶剂非常粘, 如果用量超过 80% 重量, 则放电容量急剧下降。同样, 25 由于高介电常数的溶剂具有极高性, 因此不可能浸入到低极性的隔板中。当高介电常数溶剂的用量超过 80% 重量时, 浸透困难也会降低放电容量。

用于本发明电解液中溶剂是依据粘度和介电常数进行选择的。当溶剂的介电常数高于 20 时, 其具有极高性, 因此是非常好的电解液, 但存在高粘度的缺点。当溶剂的粘度低于 1.3 时, 不会有相当高的极性, 但具有低粘性的优点。因此, 过多地采用这些溶剂中的一种不好, 优选以 1:1 的比例使用 30 这些溶剂。

本发明的锂硫电池的正极活性物质优选为选自硫元素、 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 、溶解在阴极电解液中的 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 、有机硫化合物和碳硫聚合物($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$, $x=2.5$ 至 50, $n \geq 2$)中的至少一种。

下面参考以下实施例对本发明进行更详细的描述。但这些实施例不应当
5 在任何意义上解释为是对本发明范围的限定。

实施例 1 至 4 和对比例 1

将 60% 的元素硫、20% 的特级 P 导电材料和 20% 的聚(乙酸乙烯基酯)在乙腈溶剂中混合, 直到浆液混合均匀。将该浆液涂敷在涂有碳的 Al 电流收集体上。在制造涂敷的正极之前, 先于真空下干燥 12 小时以上。将正极
10 和真空干燥的隔板转移到手套箱中。将适量的含有 1M 的 LiSO_3CF_3 作为盐的电解液滴加到正极上。将隔板置于正极上, 添加少量电解液, 再将锂电极放在其上面。在室温下静置 24 小时, 对所制造的电池进行充放电循环, 在 1.5V 至 2.8V 的终止电压下, 在 0.1C 循环 1 次, 在 0.2C 循环 3 次, 在 0.5C 循环 5 次, 在 1.0C 循环 100 次。电解液的成分和充/放电循环的结果在表 1
15 中示出。

表 1

	电解液 (比率)	循环寿命性能 (100 次循环/初始)%	初始放电容量 (mAh/g)
实施例 1	环丁砜/甲苯(40/60)	52%	612
实施例 2	环丁砜/乙酸正丙酯 (40/60)	56%	612
实施例 3	碳酸亚乙酯/二甲氧基 乙烷(40/60)	55%	617
实施例 4	碳酸亚丙酯/2-甲基四 氢呋喃(50/50)	63%	625
对比例 1	1,3-二氧杂环乙烷/二甘 醇二甲醚/环丁砜/二甲 氧基乙烷 (50/20/10/20)	44%	571

实施例 1 至 4 与对比例 1 相比, 在对比例 1 中制备的电池的初始放电容



量是 571mAh/g, 这比实施例 1 至 4 中的要低 7 至 9%。实施例 1 至 4 的电池的循环寿命性能比对比例 1 中的要高出 8 至 16%。这是因为具有高介电常数和极高性的溶剂提高了在放电期间生成的多硫化锂的溶解性。相反, 对比例 1 的电解液仅含有 10% 的高极性溶剂(环丁砜), 因此在放电期间生成的多硫化锂的溶解性降低。

实施例 1 与实施例 2 相比, 所使用的低粘度溶剂的种类影响电池的性能。甲苯具有 2.6 的介电常数而乙酸正丙酯具有 6.0 的介电常数, 但是由于乙酸正丙酯具有极高性, 因此具有更好的导电性。在制备电解液中, 电解质盐很好地溶解在乙酸正丙酯中而不能很好地溶解在甲苯中。

实施例 5 至 7 和对比例 2

除了电解液采用表 2 的下述成分之外, 根据与实施例 1 至 4 相同的方法制造电池。在室温下静置 24 小时, 对所制造的电池进行充放电试验, 在 1.5V 至 2.8V 的终止电压下, 在 0.1C 循环 1 次, 在 0.2C 循环 3 次, 在 0.5C 循环 5 次, 在 1.0C 循环 100 次。结果在表 2 中示出。

表 2

	电解液 (比率)	添加剂 (含量, wt%)	循环寿命性能 (100 次循环/初始) %	初始放 电容量 (mAh/g)
实施例 5	环丁砜/甲苯 (40/60)	碳酸 1,2-亚乙烯 基酯(2 重量%)	60 %	632
实施例 6	环丁砜/甲苯 (40/60)	乙烯亚硫酸盐 (2 重量%)	59 %	640
实施例 7	环丁砜/甲苯 (40/60)	碳酸铋 (2 重量%)	52 %	625
对比例 2	1,3-二氧戊环/ 二甘醇二甲醚/ 环 丁砜/ 二甲氧基乙烷 (50/20/10/20)	碳酸亚乙烯基 酯 (2 重量%)	55%	568

不含有碳酸 1,2-亚乙烯基酯的对比例 1 与含有碳酸 1,2-亚乙烯基酯的对

THIS PAGE BLANK (USPTO)